

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-248491

(43)Date of publication of application : 06.09.1994

(51)Int.Cl. C25D 7/00
C22C 1/08
C25D 5/56

(21)Application number : 05-035334 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.02.1993 (72)Inventor : WATANABE ITSUO
KUWANO ATSUSHI
YAMADA MITSUO

(54) PRODUCTION OF POROUS MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for economically producing a porous material which is excellent in mechanical characteristics and is used for a collector of a battery, etc., with good productivity.

CONSTITUTION: An ester-based soft polyurethane foam is immersed in ferric chloride aq. soln., is brought into contact with pyrrole vapor to form a chemically oxidative polymerization layer of pyrrole in a resin part and then is water- washed. By using acetonitrile as a solvent, the chemically oxidative polymerization layer of pyrrole as an anode and Pt electrode as a cathode, two electrodes are energized therebetween by 2 volt voltage for 10 minutes to form an electrolytic polymerization layer of pyrrole. Electroplating with nickel is executed on the obtained electrolytic polymerization layer and the obtained polymer-metal complex is heated at 450°C for 15 minutes in the air to remove foamed body materials and then is treated at 1000°C for 10 minutes in the atmosphere of hydrogen-nitrogen to obtain porous body of nickel.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PRODUCTION OF POROUS MATERIAL

Patent Number: JP6248491
Publication date: 1994-09-06
Inventor(s): WATANABE ITSUO; others: 02
Applicant(s): HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6248491
Application Number: JP19930035334 19930224
Priority Number(s):
IPC Classification: C25D7/00; C22C1/08; C25D5/56
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To provide a method for economically producing a porous material which is excellent in mechanical characteristics and is used for a collector of a battery, etc., with good productivity.
CONSTITUTION:An ester-based soft polyurethane foam is immersed in ferric chloride aq. soln., is brought into contact with pyrrole vapor to form a chemically oxidative polymerization layer of pyrrole in a resin part and then is water- washed. By using acetonitrile as a solvent, the chemically oxidative polymerization layer of pyrrole as an anode and Pt electrode as a cathode, two electrodes are energized therebetween by 2 volt voltage for 10 minutes to form an electrolytic polymerization layer of pyrrole. Electroplating with nickel is executed on the obtained electrolytic polymerization layer and the obtained polymer-metal complex is heated at 450 deg.C for 15 minutes in the air to remove foamed body materials and then is treated at 1000 deg.C for 10 minutes in the atmosphere of hydrogen-nitrogen to obtain porous body of nickel.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-248491

(43) 公開日 平成6年(1994)9月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 7/00		R		
C 2 2 C 1/08		D		
C 2 5 D 5/56		B		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平5-35334	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)2月24日	(72) 発明者	渡辺 伊津夫 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内
		(72) 発明者	桑野 敦司 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内
		(72) 発明者	山田 三男 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内
		(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 多孔材料の製造法

(57) 【要約】

【目的】 電池の集電体などに用いられる多孔材料の製造法であって、機械的特性に優れる多孔材料を生産性良く経済的に製造する方法を提供する。

【構成】 エステル系軟質ポリウレタンフォームを、塩化第二鉄水溶液に浸漬したのちピロールの蒸気に接触させ樹脂部にピロールの化学酸化重合層を形成し、水洗後、溶媒にアセトニトリルを用い、陽極を化学酸化重合したピロール層、陰極をPt電極とし、電圧2ボルトで10分間通電してピロールの電解重合層を形成し、得られた電解重合層の上にニッケルの電気めっきを行い、こうして得られた高分子-金属の複合体を、大気中で450℃-15分加熱し発砲体材料を除去した後、水素-窒素雰囲気中で1000℃-10分処理し、ニッケルの多孔体を得た。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】連続気泡をもつ高分子多孔体の樹脂部に、化学酸化重合により導電性高分子層を形成し、その導電性高分子層上にさらに電気めっきにより金属層を形成し、こうして得られた高分子材料と金属からなる複合体を加熱し高分子材料を除去することを特徴とする多孔材料の製造法。

【請求項2】連続気泡をもつ高分子多孔体の樹脂部に、化学酸化重合により導電性高分子層を形成し、その導電性高分子層上にさらに電解重合により導電性高分子層を形成したのち、さらに電気めっきにより金属層を形成し、こうして得られた高分子材料と金属からなる複合体を加熱し高分子材料を除去することを特徴とする多孔材料の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多孔材料の製造法に関する。さらに詳しくは、機械的特性に優れた多孔材料を生産性良く経済的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電池の集電体用などの多孔材料は、めっき法、焼結法などの方法によって作製されている。めっき法では、多孔体からなる基材に無電解めっきを行ったのち、基材を取り除く方法により多孔材料を作製している。一方、焼結法では、ニッケルスラリーを多孔体からなる基材に含浸させたのち、焼成し基材を除去して多孔材料を作製している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法では、機械的特性に優れ、経済的な多孔材料は得られていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、連続気泡をもつ高分子多孔体の樹脂部に、(1)化学酸化重合により導電性高分子層を形成したのち、または、(2)化学酸化重合により導電性高分子層を形成し、その導電性高分子層上にさらに電解重合により導電性高分子層を形成したのち、さらに電気めっきにより金属層を形成し、こうして得られた高分子材料と金属からなる複合体を加熱し高分子材料を除去することを特徴とするものである。

【0005】本発明における連続気泡をもつ高分子多孔体としては、一般にはポリウレタンフォームが挙げられ、特にポリウレタン軟質フォームが好ましい。ポリウレタン軟質フォームの材質は、ポリエーテル系とポリエステル系に大別されるが、目的とする多孔金属体が得られることができれば特に限定しない。フォームの厚みは、目的とする多孔金属体の寸法・形状にもよるため特に限定はしない。気泡の径も目的とする多孔体金属体の寸法・形状によるが、一般には5ミクロンから500ミクロンの径のフォームが用いられる。

2

【0006】本発明における化学酸化重合できるモノマーとしては、ピロール、チオフェン、フランなどの複素五員環化合物とその誘導体等を挙げることができる。化学酸化重合法としては、無機酸または金属化合物を酸化剤として行うことができる。無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられるがこれらの化合物に限定はしない。また、金属化合物としては、金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩などを挙げることができるがこれらに限定するものではない。酸化剤の溶媒としては、酸化剤が溶解し高分子多孔体を極端に侵さない化合物であれば特に限定しないが、一般的には水が用いられる。化学酸化重合の具体的な方法としては、酸化剤を溶解した溶液に連続気泡をもつ高分子多孔体を接触させ、ついで化学酸化重合できる化合物を供給し酸化剤と接触させることにより高分子多孔体の樹脂部に導電性高分子層を得ることができる。導電性高分子層の厚みは、一般的には1ミクロンから数十ミクロンに形成される。

20

【0007】本発明における電解重合できるモノマーとしては、ピロール、チオフェン、フランなどの複素五員環化合物とその誘導体等を挙げることができる。電解重合法としては、電解重合用モノマーと、導電性塩を含む電解質溶液を電解槽に入れ、前記の化学酸化重合による導電高分子層を陽極とし、さらにPtなどを陰極として、両電極間に電圧を印加することにより電解重合を行い、化学酸化重合した導電性高分子層上に電解重合した導電性高分子層を形成することができる。導電性塩としては、イオン性の化合物が用いられ、例としてテトラエチルアンモニウムパーフルオロボネート、テトラエチルアンモニウムパークロレートなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。導電性塩の濃度は、特に限定しないが一般には0.1から1モル/lの範囲である。溶媒としては、化学酸化重合した導電性高分子層と高分子多孔体を侵さないものであれば特に限定しないが、一般にはアセトニトリル、メチルエチルケトン、エチレングリコールなどの溶媒が用いられる。陰極としては、Pt電極が一般的に用いられる。厚みは、次の電気めっき工程でめっきが均一に成長できる程度であれば良く、2から数十ミクロンが好ましい。

40

【0008】本発明における電気めっきは、多孔材料の用途によって異なるが、ニッケル-水素電池のニッケル電極の場合には、ニッケル電気めっきが行われる。ニッケル電気めっきの場合のめっき浴は、従来から用いられている種々の浴を用いることができる。たとえば、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等のニッケル塩にほう酸を加えたワット浴を用いることができる。めっきの厚みは、高分子多孔体の特に内壁部にも十分成長させるまで行うことが重要である。本発明における加熱は、高分子多孔体材料を除去できれば良く、一般には高分子多孔体材料及び導電性高分子材料の分解温度以上に加熱して行われる。雰囲気としては、大気中での加熱にひきつづき還元

50

3

雰囲気下（例えば窒素またはアルゴンに水素を混合した系か、または水素雰囲気下）で加熱を行うのが好ましい。

【0009】

【実施例】

実施例1

連続気泡をもつ高分子多孔体として、気泡径が約100ミクロンのエステル系軟質ポリウレタンフォーム（厚み；2mm、長さ；10cm、幅；5cm）を用い、この多孔体を、塩化第二鉄15g/水1000mlからなる水溶液に浸漬したのちピロールの蒸気に接触させ樹脂部にピロールの化学酸化重合層を約1.5ミクロン形成した。これを水洗後ニッケルの電気めっきに供した。こうして得られた化学酸化重合層の上にニッケルの電気めっきをワット浴を用いて行い、厚み約10から20ミクロンのニッケルめっきを行った。こうして得られた高分子-金属の複合体を、大気中で450℃-15分加熱し発砲体材料を除去した後、水素-窒素雰囲気で1000℃-10分処理し、ニッケルの多孔体を得た。得られた多孔体の引張り強度は、約3kgf/cmであった。

【0010】実施例2

連続気泡をもつ高分子多孔体として、気泡径が約100ミクロンのエステル系軟質ポリウレタンフォーム（厚み；2mm、長さ；10cm、幅；5cm）を用い、この多孔体を、塩化第二鉄15g/水1000mlからなる水溶液に浸漬したのちピロールの蒸気に接触させ樹脂部にピロールの化学酸化重合層を約1ミクロン形成した。これを水洗後、ピロールの電解重合反応に供した。電解重合は、溶媒にアセトニトリルを用い、ピロール1

4

モル/リットル、テトラアンモニウムペーテルエンズルホネート0.4モル/リットルを2リットルのビーカーにとり、陽極を化学酸化重合したピロール層、陰極をPt電極とし、電圧2ボルトで10分間通電して行った。ピロールの電解重合層の膜厚は、約2ミクロンであった。以上の方法によって得られた電解重合層の上にニッケルの電気めっきをワット浴を用いて行い、厚み約10から20ミクロンのニッケルめっきを形成させた。つぎに、こうして得られた高分子-金属の複合体を、大気中で450℃-15分加熱し発砲体材料を除去した後、水素-窒素雰囲気で1000℃-10分処理し、ニッケルの多孔体を得た。この多孔体の引張り強度は、約3kgf/cmであった。

【0011】

【発明の効果】本発明は、（1）化学酸化重合により導電性高分子層を形成する、または、（2）化学酸化重合により導電性高分子層を形成し、その導電性高分子層上にさらに電解重合により導電性高分子層を形成することにより、十分な導通を確保した状態で電気めっきを行い多孔材料を得る点に特徴がある。従来行われている無電解法に比べ、めっきの前処理（水洗処理、シーダー処理など）が少なくなり製造面で有利である。また、めっき成長速度も無電解めっき法に比較し大きく、生産性の面でも有利である。さらに多孔金属体としての機械的強度は、従来のめっき法と同程度以上の特性を示すことができ、焼結法の約1.5倍の値を示す。このように本発明によれば、機械的特性に優れた多孔金属体を生産性良く、経済的に得ることができる。